

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-16573

(43) 公開日 平成6年(1994)1月25日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 B 37/04	A	7419-4H		
C 0 7 C 2/70				
15/14		9280-4H		
41/30				
43/275		8619-4H		

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平3-342949	(71) 出願人	000004628 株式会社日本触媒 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
(22) 出願日	平成3年(1991)12月25日	(72) 発明者	長谷部 連 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 日本触媒中央研究所内
		(72) 発明者	奥田 典正 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 日本触媒中央研究所内
		(72) 発明者	斉藤 昇 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 日本触媒中央研究所内
		(74) 代理人	弁理士 原 謙三

(54) 【発明の名称】 アルキルジアリール類の製造方法

(57) 【要約】

【構成】 原料としてビフェニル等のジアリール類と、プロピレン等のオレフィンとを用い、ヘテロポリ酸および/またはヘテロポリ酸塩を触媒として反応させることにより、アルキルジアリール類を製造する。

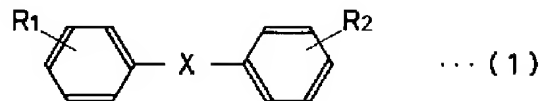
【効果】 有用性の高いアルキルジアリール類を、高収率かつ安定的に製造することができる。また、使用した触媒の回収が容易で再使用することができるのと共に、装置への腐食性の問題も回避することができるので、工業的にも有利である。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】一般式

【化1】



(式中、-X-は直接結合、-O-、-S-のいずれかを表し、R₁ および R₂ は、同一または異なっていてもよい水素原子、メチル基、エチル基、イソプロピル基のいずれかを表す) で表されるジアリール類と、炭素数2～5のオレフィンとを反応させる、一般式(1)で表されるジアリール類におけるフェニル環の水素原子の1個または2個をアルキル基で置換したアルキルジアリール類の製造方法において、ヘテロポリ酸および/またはヘテロポリ酸塩を触媒として用いることを特徴とするアルキルジアリール類の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ジアリール類をオレフィンでアルキル化して、アルキルジアリール類を製造する方法に関するものである。

【0002】製造されるアルキルジアリール類は、熱媒体、感圧紙溶媒、またはポリマー用原料として有用であり、特に、アルキルジアリール類を原料として製造される4-ビフェニルカルボン酸、4,4'-ビフェニルカルボン酸、パラフェニルフェノール、及び4,4'-ビフェノール等の化合物は、フィルム、液晶等の高機能性ポリマーの原料として有用である。

【0003】

【従来の技術】従来、ジアリール化合物とオレフィンとを反応させてアルキルジアリール類を製造する方法としては、触媒として塩化アルミニウムを用いる方法および固体酸を用いる方法が知られている。

【0004】塩化アルミニウムを用いる方法(特開昭49-80045号公報参照)においては、反応後の触媒の分離工程が煩雑で、しかもその際に大量の酸性廃液が生じるという欠点があり、また、工業的には装置に耐腐食性が必要であるため、材質面で制約を受けるという問題がある。

【0005】一方、固体酸を用いる方法としては、ゼオライトあるいはシリカアルミナを用いる方法(特開昭56-156222号公報、特開昭63-162632号公報参照)およびモルデナイトを用いる方法(特開昭63-122635号公報、特開平1-190639号公報参照)が知られている。これらの固体酸触媒には、生成物との分離が容易で、かつ装置への腐食性もないという利点がある。しかしながら、ゼオライト、あるいはシリカアルミナを用いる方法においては、反応中に生じる触媒上への炭素質析出が激しく、触媒の再使用が困難で

2

あるという問題を生じている。

【0006】また、モルデナイトを用いる方法は、生成するモノアルキルジアリール類中の4-アルキル体およびジアルキルジアリール類の中の4,4'-ジアルキル体の割合が比較的高いという特徴を有している。しかしながら、触媒の活性が低いため、触媒を大量に使用しないと、反応が十分に進行しないという問題がある。また、上記ゼオライトあるいはシリカアルミナを用いる場合と同様に、触媒上に炭素質が析出するため、触媒の再利用が難しいと思われる。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明のアルキルジアリール類の製造方法は、上記のような従来技術に伴う問題点を解決しようとするものであって、その目的は、ジアリール類を原料に、アルキル化剤としてオレフィンを用い、アルキルジアリール類を高収率で安定的に製造することができると共に、反応に使用した触媒の回収および再使用が容易な製造方法を提供することにある。

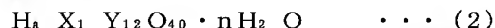
【0008】

【課題を解決するための手段】本願発明者らは、ヘテロポリ酸および/またはヘテロポリ酸塩を触媒として用いると、従来から用いられてきた前記の触媒に比べて、アルキルジアリール類が極めて高収率で安定的に製造できることを見出し、さらに鋭意検討した結果、本発明を完成するに至った。

【0009】すなわち、本発明のアルキルジアリール類の製造方法は、上記課題を解決するために、一般式(1)で表されるジアリール類と、炭素数2～5のオレフィンとを反応させる、一般式(1)で表されるジアリール類におけるフェニル環の水素原子の1個または2個をアルキル基で置換したアルキルジアリール類の製造方法において、ヘテロポリ酸および/またはヘテロポリ酸塩を触媒として用いることを特徴としている。

【0010】ジアリール類と反応させるオレフィンとしては、具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、2-ブテン、イソブテン、1-ペンテン、イソペンテン等が挙げられる。

【0011】また、触媒として用いられるヘテロポリ酸としては、種々のものが使用できるが、その中でも、一般式(2)



(式中、Hは水素、Xはリン、または珪素、Yはタングステン、モリブデン、またはバナジウムの中から選ばれる1種以上の元素、Oは酸素を表し、aはX、Yにより定まる値である)で表されるケギン型ヘテロポリ酸が特に優れた触媒性能を有するので好ましい。

【0012】一方、ヘテロポリ酸塩としては、前記一般式(2)で表されるケギン型ヘテロポリ酸のHの一部または全部をアルカリ金属、アルカリ土類金属、あるいはアミン類で置換したものが挙げられる。

3

【0013】これらのヘテロポリ酸および／またはヘテロポリ酸塩をそのまま触媒として用いても、アルキルジアリール類を収率良く得ることは可能であるが、触媒の活性を高め、かつ反応後の触媒を容易に分離・回収し、再使用するためには、担体に担持し、固定化して用いる方が望ましい。この場合に用いられる担体としては、反応に対して悪影響を与えず、ヘテロポリ酸および／またはヘテロポリ酸塩に対して安定であり、かつ高表面積を有するものがよく、具体的には、シリカ、シリカアルミナ、チタニア、活性炭等が挙げられる。担持方法として、通常の含浸法が簡便である。ヘテロポリ酸および／またはヘテロポリ酸塩の担持量は、用いられる担体によって左右され、また担持量の増加と共に触媒としての活性も向上するが、全触媒に対するヘテロポリ酸および／またはヘテロポリ酸塩の量が、1～50重量%の範囲、より好ましくは10～40重量%の範囲であることが望ましい。

【0014】このような担持ヘテロポリ酸および／またはヘテロポリ酸塩触媒は、担持後そのまま反応に用いてもよいが、反応温度より高温で前処理して安定化させる方が望ましい。前処理温度は、ヘテロポリ酸および／またはヘテロポリ酸塩の種類にもよるが、100～400℃の範囲、より好ましくは150～300℃の範囲である。

【0015】反応方法としては、反応槽に原料のジアリール類と、触媒としてのヘテロポリ酸および／またはヘテロポリ酸塩、あるいはその担持物とを仕込み、密閉後、所定量のオレフィンを導入して、攪拌下で所定の温度まで昇温させ、反応を行わせる。尚、オレフィンは、反応温度に達してから連続的に供給してもよい。反応温度は、100～300℃の広い範囲で設定できるが、反応の選択性および触媒の寿命を考慮すると、150～250℃の範囲が好ましい。

【0016】原料のジアリール類とオレフィンとの仕込みのモル比は、原料や触媒の種類、目的とするアルキルジアリール類の種類等によって適宜選択される。特に、1モルの原料のジアリール類にオレフィンが1モル付加したモノ付加物を目的のアルキルジアリール類とする場合は、原料のジアリール類とオレフィンとの仕込みモル比を1:0.1～1:2の範囲、より好ましくは1:0.5～1:1.2の範囲とし、また2モル付加したジ付加物を目的のアルキルジアリール類とする場合は、該モル比を1:1～1:10の範囲、より好ましくは1:1.2～1:3の範囲とすると、目的物が選択性良く得られる。

【0017】溶媒の使用は、反応を温和に進行させると共に、触媒と生成物との分離を容易にするので望ましい。使用する溶媒としては、具体的には、ノナン、n-デカン、ウンデカン、ドデカン、トリデカン等がある。

【0018】上述の方法で、反応を行った場合、触媒は濾過によって容易に分離・回収することができる。この

4

とき、反応液中へのヘテロポリ酸および／またはヘテロポリ酸塩の溶出は認められなかった。回収した触媒は、そのまま次の反応に使用することができ、活性選択性も未使用触媒と同等であった。反応後の触媒の再生処理は特に必要ないが、触媒表面に反応液が付着しているので、必要に応じて溶媒で洗浄した後、加熱して溶媒を蒸発させてから再使用してもよい。

【0019】

【実施例】以下に、実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0020】尚、実施例および比較例中における原料のジアリール類の転化率、およびアルキルジアリール類の収率は次の定義に従うものとする。

【0021】転化率(モル%) = (消費された原料ジアリール類のモル数) × 100 / (供給された原料ジアリール類のモル数)

収率(モル%) = (生成したアルキルジアリール類のモル数) × 100 / (供給された原料ジアリール類のモル数)

また、反応に用いられる担持ヘテロポリ酸触媒およびヘテロポリ酸塩触媒の調製は、それぞれ次のようにして行った。尚、実施例中で使用したヘテロポリ酸は、いずれも日本無機化学工業製である。

【0022】『担持ヘテロポリ酸触媒の調製』200mlのナスフラスコに12-タングストケイ酸7.6gを入れ、イオン交換水50ccを加えて溶解し、さらにシリカゲル(富士デビソソ製、1Dゲル、約300m²/g)15.0gを加えて、ロータリーエバポレータにて40～50℃の湯浴上で蒸発乾固させることにより、12-タングストケイ酸をシリカゲルに30重量%担持したヘテロポリ酸触媒(30重量% SiW₁₂/SiO₂と表す; 以下、他の担持ヘテロポリ酸触媒についても、同様の表現を用いる)を調製した。触媒は、空气中120℃で乾燥後、300℃で2時間焼成して反応に供した。

【0023】『ヘテロポリ酸塩触媒の調製』300mlのナスフラスコに12-タングストリン酸水溶液(0.1モル/リットル)100mlを仕込み、そこに、炭酸セシウム水溶液(0.3モル/リットル)83mlをゆっくり滴下した。その後、ロータリーエバポレータにて40～50℃の湯浴上で蒸発乾固させることにより、12-タングストリン酸セシウム酸性塩触媒(H_{0.5}CS_{2.5}PW₁₂:CS_{2.5}PW₁₂と表す; 以下、他のヘテロポリ酸塩触媒についても同様の表現を用いる)を調製した。触媒は、空气中120℃で乾燥後、300℃で2時間焼成して反応に供した。

【0024】〔実施例1〕内容量100mlのハステロイ製オートクレーブに、原料としてのビフェニル10.0g、溶媒としてのn-ウンデカン20ml、担持ヘテロポリ酸触媒(30重量% SiW₁₂/SiO₂)0.5g、及びプロピレン7.0gを仕込んだ。攪拌しながら昇温

し、160℃で2時間反応を行った。冷却後、反応混合物からヘテロポリ酸触媒を濾別して反応液を得た。反応液をガスクロマトグラフィで分析したところ、ビフェニル（以下、BPと略記する）転化率が97.0モル%、モノ付加体であるイソプロピルビフェニル（以下、IPBPと略記する）収率が24.0モル%、ジ付加体であるジイソプロピルビフェニル（以下、DPBPと略記する）収率が67.4モル%であった。反応条件および結果を表1に示した。

【0025】〔実施例2〕前記実施例1で濾別したヘテロポリ酸触媒を用いて、再度実施例1と同様にBPとプ*

*ロピレンとの反応を行った。反応条件および結果を表1に示した。

【0026】〔実施例3～14〕ヘテロポリ酸の種類または担体を表1に示すように変えて、担持ヘテロポリ酸またはヘテロポリ酸塩を上記と同様の方法で調製し、これらの触媒を用いると共に、触媒、BP、プロピレン、n-ウンデカンの各使用量および反応条件を表1に示すように変えて、前記実施例1と同様にそれぞれ反応を行った。反応条件および結果を表1に示した。

【0027】

【表1】

実施例	触媒 (g)	BP (g)	オレフィン (g)	BP/オレフィン (モル比)	溶媒 (ml)	温度 (℃)	時間 (hr)	BP転化率 (%)	収率 (%)	
									IPBP	DPBP
1	30wt%SiW ₁₂ /SiO ₂ (0.5)	10.0	オレフィン 7.0	0.39	n-ウンデカン 2.0	160	2	97.0	24.0	67.4
2	30wt%SiW ₁₂ /SiO ₂ (0.5) (実施例1で濾別再使用)	↑	↑	↑	↑	↑	↑	97.3	25.1	67.0
3	30wt%PW ₁₂ /SiO ₂ (0.5)	↑	↑	↑	↑	↑	↑	95.2	28.5	65.3
4	30wt%PMo ₁₂ /SiO ₂ (1.0)	8.0	↑	0.31	↑	↑	↑	85.9	34.5	49.2
5	30wt%PMo ₁₂ V/SiO ₂ (1.0)	↑	↑	↑	↑	↑	↑	88.5	30.0	55.7
6	20wt%SiW ₁₂ /SiO ₂ (0.5)	10.0	↑	0.39	↑	180	↑	94.7	26.8	62.2
7	30wt%PW ₁₂ /TiO ₂ (0.5)	↑	↑	↑	↑	160	↑	96.0	25.8	66.8
8	30wt%PW ₁₂ /シリカアルミナ(0.5)	↑	↑	↑	↑	180	↑	92.3	29.9	57.4
9	30wt%PW ₁₂ /活性炭(0.5)	↑	↑	↑	↑	160	↑	95.8	26.2	62.6
10	Cs _{2.5} SiW ₁₂ (0.5)	↑	↑	↑	↑	200	↑	97.2	20.6	68.7
11	Cs ₂ PW ₁₂ (0.5)	↑	↑	↑	↑	↑	↑	84.5	36.2	48.3
12	Cs _{2.5} SiW ₁₂ (0.5)	↑	↑	↑	↑	↑	↑	92.6	27.7	60.1
13	30wt%SiW ₁₂ /SiO ₂ (1.0)	30.0	18.0	0.45	なし	160	3	72.0	39.8	30.5
14	Cs _{2.5} SiW ₁₂ (0.3) +30wt%SiW ₁₂ /SiO ₂ (0.2)	↑	↑	↑	↑	↑	↑	95.2	25.0	63.1

上記表に示されている↑は、その上欄記載と同一であることを表す。

実施例7におけるTiO₂は日本エアロジル製P-25を使用した。

実施例8におけるシリカアルミナは日揮633Lを使用した。

実施例9における活性炭はクラレコールGCを使用した。

【0028】〔実施例15～17〕表2に示すようにヘテロポリ酸の種類を変えて、上記と同様の方法でそれぞれ調製した触媒を1.0g用いると共に、BPを8.0g、プロピレンの代わりにエチレン4.0gを用い、反応温度を220℃、反応時間を3時間として、前記実施例1と

同様に反応を行った。反応条件および結果を表2に示した。

【0029】〔実施例18～21〕表2に示すようにヘテロポリ酸の種類を変えて、上記と同様の方法で調製した触媒を用いると共に、プロピレンの代わりに、1-ブ

テン、あるいはイソブテンを8.0 gを用い、反応温度を
実施例21のみ180℃として、前記実施例1と同様に
反応を行った。反応条件および結果を表2に示した。 *

*【0030】
【表2】

実施例	触媒 (g)	BP (g)	レフィン (g)	BP/レフィン (wt比)	溶媒 (ml)	温度 (℃)	時間 (hr)	BP転化率 (wt%)	収率 (モル%)	
									モノ付加体	ジ付加体
15	30wt%SiW ₁₂ /SiO ₂ (1.0)	8.0	イソブテン 4.0	0.36	n-ヘキサン 20	220	3	87.2	38.3	45.9
16	30wt%PW ₁₂ /SiO ₂ (1.0)	↑	↑	↑	↑	↑	↑	87.5	36.1	46.4
17	Cs _{2.5} PW ₁₂ (1.0)	↑	↑	↑	↑	↑	↑	90.2	30.7	54.0
18	30wt%SiW ₁₂ /SiO ₂ (0.5)	10.0	1-ブテン 8.0	0.45	n-ヘキサン 20	160	2	95.5	25.6	66.8
19	↑	↑	1-ブテン 8.0	↑	↑	↑	↑	98.5	22.0	70.5
20	30wt%PW ₁₂ /SiO ₂ (0.5)	↑	↑	↑	↑	↑	↑	98.9	21.1	72.0
21	Cs _{2.5} PW ₁₂ (0.5)	↑	↑	↑	↑	180	↑	97.2	24.6	69.9

上記表に示されている↑は、その上欄記載と同一であることを表す。

実施例15～17における収率のモノ付加体はエチルビフェニル、ジ付加体はジエチルビフェニルである。

実施例18における収率のモノ付加体はsec-ブチルビフェニル、ジ付加体はジ-sec-ブチルビフェニルである。

実施例19～21における収率のモノ付加体はtert-ブチルビフェニル、ジ付加体はジ-tert-ブチルビフェニルである。

【0031】〔実施例22～25〕原料として用いるジアリール類の種類および使用量を表3に示すように変えて、前記実施例1と同様に反応を行った。反応条件および結果を表3に示した。

【0032】〔実施例26～27〕原料として用いるジアリール類の種類および使用量を表3に示すように変え

ると共に、反応温度を150℃として、前記実施例1と同様に反応を行った。反応条件および結果を表3に示した。

【0033】
【表3】

実施例	触媒 (g)	原料 (g)	n-ブテン (g)	原料/ n-ブテン (モル比)	溶媒 (ml)	温度 (°C)	時間 (hr)	原料 転化率 (%)	収率 (モル%)	
									モノ付加体	ジ付加体
22	30wt%SiH ₄ /SiO ₂ (0.5)	PE 11.0	n-ブテン 7.0	0.39	n-ウンデカン 20	160	2	98.2	23.0	69.1
23	↑	PS 12.0	↑	↑	↑	↑	↑	94.0	24.5	62.2
24	↑	4-MBP 11.0	↑	↑	↑	↑	↑	97.5	23.6	68.0
25	↑	3-MBP 12.0	↑	0.43	↑	↑	↑	97.7	23.1	68.4
26	↑	4,4'-MBP 12.0	↑	0.40	↑	150	↑	95.6	26.3	65.6
27	↑	4-EBP 12.0	↑	↑	↑	↑	↑	96.3	25.0	67.1

上記表に示されている↑は、その上欄記載と同一であることを表す。

実施例22～27における原料のPEはフェニルエーテル、PSはフェニルスルフィド、4-MBPは4-メチル
ビフェニル、3-MBPは3-メチルビフェニル、4,4'-MBPは4,4'-ジメチルビフェニル、4-EBPは4-エ
チルビフェニルである。

【0034】〔比較例1～5〕触媒としてシリカアルミ
ナ、チタニア、及びゼオライト（IIY型、IIM型）をそ
れぞれ用い、比較例5のみ反応温度250℃、反応時間
3時間として、前記実施例1と同様に反応を行った。反*

*応条件および結果を表4に示した。

【0035】

【表4】

比較例	触媒 (g)	BP (g)	n-ブテン (g)	原料/ n-ブテン (モル比)	溶媒 (ml)	温度 (°C)	時間 (hr)	原料 転化率 (%)	収率 (モル%)	
									IPBP	DPBP
1	シリカアルミナ (0.5)	10.0	n-ブテン 7.0	0.39	n-ウンデカン 20	160	2	37.6	29.3	7.0
2	TiO ₂ (0.5)	↑	↑	↑	↑	↑	↑	35.0	30.1	4.5
3	HYゼオライト(0.5)	↑	↑	↑	↑	↑	↑	43.7	25.2	17.1
4	HMゼオライト(0.5)	↑	↑	↑	↑	↑	↑	5.4	5.3	0.1
5	↑	↑	↑	↑	↑	250	3	47.0	35.4	9.8

上記表に示されている↑は、その上欄記載と同一であることを表す。

比較例1におけるシリカアルミナは、日揮633L（400℃焼成）を使用した。

比較例2におけるTiO₂は、日本エアロジル製P-25（400℃焼成）を使用した。

比較例3におけるHYゼオライトは、水沢化学製Y-420（400℃焼成）を使用した。

比較例4～5におけるHMゼオライトは、東ソー製HSZ-630HOA（400℃焼成）を

使用した。

【0036】以上のように、ビフェニル、フェニルエ
テル、フェニルスルフィド、メチルビフェニル、ジメチ
ルビフェニル等のジアリール類と、プロピレン、エチレ

ン、1-ブテン、イソブテン等のオレフィンとを、ヘテ
ロポリ酸またはヘテロポリ酸塩を触媒として、n-ウン
デカン、n-デカン等の溶媒の存在下で反応させること

により、有用性の高いアルキルジアリール類を高収率かつ安定に製造することができた。また、使用した触媒は、腐食性が少なく、装置の材質が制約を受けることもないので、工業的にも有利であると共に、濾過により反応液と容易に分離・回収することができるので、回収した触媒を、次の反応に再使用した場合でも、アルキルジアリール類を高収率で得ることができた。

【0037】上記実施例1～27では、触媒としてヘテロポリ酸、あるいはヘテロポリ酸塩を単独で使用した場合、また、これらを併用した場合にも、本発明の適用が可能であることを示した。

【0038】

【発明の効果】本発明の方法によれば、一般式(1)で表されるジアリール類とオレフィンとを反応させて、アルキルジアリール類を製造するに際して、ヘテロポリ酸および／またはヘテロポリ酸塩を触媒として用いることにより、従来の方法に比べて、目的とするアルキルジアリール類を極めて高い収率で安定的に製造することができるという効果を奏する。また、反応後の触媒の分離・回収が容易で、回収した触媒の再使用が可能であると共に、触媒の腐食性の問題も少なく、工業的にも有利であるという効果を併せて奏する。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 319/20				
321/30		7419-4H		
// B 0 1 J 23/22		8017-4G		
23/24		8017-4G		
27/188		9342-4G		
27/198		9342-4G		
C 0 7 B 61/00	3 0 0			

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06016573 A**

(43) Date of publication of application: **25.01.1994**

(51) Int. Cl. **C07B 37/04**

C07C 2/70, C07C 15/14, C07C 41/30, C07C 43/275, C07C319/20,
C07C321/30

// B01J 23/22, B01J 23/24, B01J 27/188, B01J 27/198, C07B 61/00

(21) Application number: **03342949**

(22) Date of filing: **25.12.1991**

(71) Applicant: **NIPPON SHOKUBAI CO LTD**

(72) Inventor: **HASEBE REN**
OKUDA NORIMASA
SAITO NOBORU

(54) **PRODUCTION OF ALKYLDIARYLS**

heteropolyacid.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain an alkyldiaryl having excellent corrosion resistance and useful for thermal medium, solvent for pressure-sensitive paper, etc., in high efficiency and yield by reacting a specific diaryl compound with a specific olefin in the presence of a heteropolyacid (salt).

CONSTITUTION: The alkyldiaryl can be produced by reacting a diaryl compound of formula I (X is direct bond, O or S; R₁ and R₂ are H, methyl, ethyl or isopropyl) such as biphenyl with a 2-5C olefin such as ethylene in the presence of a heteropolyacid (salt of formula II (X is P or Si; Y is W, Mo or V; (a) is a number determined by the kinds of X and Y), e.g. Keggin-type

